

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173514

(P2002-173514A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 255/00		C 0 8 F 255/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 J 0 2 6
59/40		59/40	4 J 0 3 4
C 0 8 K 5/053		C 0 8 K 5/053	4 J 0 3 6
5/17		5/17	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-295941 (P2001-295941)
(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001. 9. 27)
(31) 優先権主張番号 特願2000-300298 (P2000-300298)
(32) 優先日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子1丁目4番1号
(72) 発明者 藤井 一裕
山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙
株式会社化成品開発研究所内
(72) 発明者 藤野 謙一
山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙
株式会社化成品開発研究所内
(74) 代理人 100074572
弁理士 河澄 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリオレフィン樹脂と変性ポリオレフィン樹脂組成物及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 非極性基材への優れた付着性を有し、かつ無タック、芳香族あるいは非芳香族溶剤への溶解性、他樹脂との相溶性が良好であるといった特質を兼ね備えた樹脂を提供することにある。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂が、不飽和ポリカルボン酸あるいはその誘導体 (A)、及び特定の一般式で表される (メタ) アクリル酸エステル (B) でグラフト変性され、変性ポリオレフィン樹脂に (A)、(B) が各々0.1~20重量%、0.1~30重量%含有され、かつ該重量平均分子量が15,000~150,000である変性ポリオレフィン樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン樹脂が、不飽和ポリカルボン酸あるいはその誘導体（A）、及び下記一般式で示される（メタ）アクリル酸エステル（B）でグラフト変性され、変性ポリオレフィン樹脂に（A）、（B）が各々0.1～20重量%、0.1～30重量%含有され、かつ重量平均分子量が15,000～150,000である変性ポリオレフィン樹脂。

【化1】 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{COOR}_2$

（式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n = 8 \sim 18$ の整数）

【請求項2】 前記不飽和ポリカルボン酸あるいはその誘導体（A）が、無水イタコン酸および／又は無水マレイン酸である請求項1記載の変性ポリオレフィン樹脂。

【請求項3】 前記（メタ）アクリル酸エステル（B）が、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ステアリルから選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の変性ポリオレフィン樹脂。

【請求項4】 前記ポリオレフィン樹脂が、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3いずれか1項記載の変性ポリオレフィン樹脂。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1項記載の変性ポリオレフィン樹脂に、エポキシ、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミン、あるいはそれらの官能基が保護基でブロックされた硬化剤から選ばれる硬化剤を配合したことを特徴とする、変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～4いずれか1項記載の変性ポリオレフィン樹脂又は請求項5記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む接着剤。

【請求項7】 請求項1～4いずれか1項記載の変性ポリオレフィン樹脂又は請求項5記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含むプライマー。

【請求項8】 請求項1～4いずれか1項記載の変性ポリオレフィン樹脂又は請求項5記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む塗料。

【請求項9】 請求項1～4いずれか1項記載の変性ポリオレフィン樹脂又は請求項5記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含むインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基材表面、特に非極性熱可塑性樹脂を素材とする基材表面に対する付着力と、非芳香族系非極性溶剤への溶解性を改善した変性ポリオレフィン樹脂とその組成物、及び用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は、熱により変形する性質を利用して、シート、フィルムなど平面形状のみならず、球状、円筒状、箱状など一定の形状に成形して各種形態の商品として利用されている。しかし、熱可塑性樹脂は基本的に透明で、比較的柔らかく、傷が付きやすいので、保護や美観の改善を目的として、その表面に印刷や塗装が行われる。

【0003】 熱可塑性樹脂には、極性を有する樹脂と非極性のものがある。非極性樹脂の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂は、安価で成形性、耐薬品性、耐水性、電気特性、安全性など多くの優れた性質を有するため、近年広く採用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂は、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性樹脂とは異なり、非極性でかつ結晶性のため、その表面にインキ、塗料、あるいは接着剤を強固に付着させることが困難である。

【0004】 こうしたポリオレフィン系樹脂を用いた非極性樹脂基材に対して、付着性を有する樹脂として、不飽和カルボン酸変性をはじめとする酸変性ポリオレフィン樹脂が提案されている。酸変性ポリオレフィン樹脂は非極性基材への付着性を有するが、その付着力は低く、乾燥塗膜にはタックがあり、例えばフィルム形状の基材表面に、酸変性ポリオレフィン樹脂を塗布乾燥して被膜を形成した後巻き取ると、被膜表面のゴミの付着や、巻き取り後のブロッキングといった問題が避けられなかった。

【0005】 また、一般に酸変性ポリオレフィン樹脂は、溶剤溶解性や、異なる種類の他樹脂との相溶性に乏しく、塗装のための塗料や印刷用インキの製造に際し、使用可能な溶剤や、混合可能な他樹脂が限定される結果、十分な性能の塗料やインキあるいは接着剤などを製造するのが難しいという問題点があった。

【0006】 また、近年、環境問題の観点から、芳香族溶剤を全く含有しない溶剤に溶解する樹脂が求められるようになってきている。しかしながら、従来の酸変性ポリオレフィンを溶解するために使用する溶剤については、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤の使用が必須であり、従来の酸変性ポリオレフィンの技術では、付着性等の諸物性を維持したまま非芳香族溶剤に溶解することは極めて困難であった。

【0007】 酸変性ポリオレフィン樹脂の、溶剤溶解性、他樹脂との相溶性、乾燥被膜のタック等の問題を改善する手段として、特開平9-40724、特開平7-82328、特開平3-227341、特開平2-245042等に、無水マレイン酸とアクリル酸等の不飽和カルボン酸の無水物と非無水物を組み合わせて使用するように、異なる性質を持つ2種以上の不飽和カルボン酸あるいはその誘導体を、ポリオレフィン樹脂にグラフト共重合させる方法が開示されている。また、単純にグラフト重合する方法以外にも、特開平11-217537

に、ポリオレフィンにアクリル酸や無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸やその誘導体をグラフト共重合させた後、更にポリエステルまたはアルコール等を反応させて変性する方法が提案されている。この方法により得られる変性ポリオレフィン樹脂は、溶剤溶解性、溶液の長期貯蔵安定性等を改善できると報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリオレフィン樹脂、特にプロピレン含量の多いポリオレフィン樹脂にアクリル酸あるいは無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸やその無水物モノマーをグラフト共重合した場合、ポリオレフィンの減成（分子量低下）を伴うことが知られている[Journal of Polymer Science 33, 829, (1995)等]。プロピレン含量の多いポリオレフィン樹脂を前述の方法で変性して得られる変性ポリオレフィン樹脂は分子量低下を招き、非極性基材に対する付着力は、未だ不十分であり、かつ形成した被膜のタックの問題も解決できなかった。

【0009】一方、上記変性モノマーの使用量を増やす等の反応条件の変更によってグラフト部分の高分子量化が容易に達成できることも良く知られている。しかし、この場合には、非芳香族溶剤への溶解性は向上するものの、付着力現出の主成分であるポリオレフィンの含量が相対的に減少するために、やはり難付着性非極性基材に対する十分な付着力が得られなかった。

【0010】また、比較的極性の高い（メタ）アクリル酸、あるいはその低級アルキルエステルをグラフト共重合した場合、ポリオレフィン骨格にグラフトしないホモポリマーやコポリマーが多量に生成し、溶剤溶解性が低下したり、乾燥被膜の耐溶剤性等が低下するため、実用には至らないものであった。

【0011】このように、従来の方法により得られた変性ポリオレフィン樹脂では、非極性樹脂に対する付着力の向上は十分でなかった。特に、高結晶性、難付着性のポリオレフィン成型物や、コロナ処理等の付着性改善のための表面処理を行っていない未処理ポリオレフィン樹脂に対しては、接着条件を強化した場合でも接着力が不十分であり、一層の付着力改善が望まれていた。

【0012】そこで、本発明の目的は、非極性基材、特に難付着性あるいは付着性改善のための予備的表面処理がなされていない難付着性非極性基材に対しても優れた付着性を有する樹脂を得ることである。更に、非芳香族系溶剤への溶解性に優れるとともに、他樹脂との相溶性が良好であり、この樹脂自身あるいはこの樹脂を含む塗料やインキなどの組成物を塗布乾燥して得られる被膜のタックを改善するといった特質を兼ね備えた樹脂を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を行った結果、ポリオレフィン樹脂に不飽和ポリカルボン

酸あるいはその誘導体と特定の（メタ）アクリル酸エステルをモノマーとして併用し、グラフト共重合して変性すると、付着力を損なわない程度のモノマー使用量で上記課題が解決されるだけでなく、難付着性ポリオレフィン成型物や未処理ポリエチレン、ポリプロピレンフィルムに対しても、高温での接着処理条件から室温～100℃程度の低温接着条件まで、幅広い条件で優れた付着力を示すことを見いだした。更にこの場合、芳香族溶剤はもちろん、非芳香族溶剤に対しても優れた溶解性を有することを見だし、本発明に至った。

【0014】即ち、本発明は、

(1) ポリオレフィン樹脂が、不飽和ポリカルボン酸あるいはその誘導体（A）、及び下記一般式で示される（メタ）アクリル酸エステル（B）でグラフト変性され、変性ポリオレフィン樹脂に（A）、（B）が各々0.1～20重量%、0.1～30重量%含有され、かつ重量平均分子量が15,000～150,000である変性ポリオレフィン樹脂。

【化2】 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{COOR}_2$

（式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n = 8 \sim 18$ の整数）

(2) 前記不飽和ポリカルボン酸あるいはその誘導体（A）が、無水イタコン酸および／又は無水マレイン酸である(1)記載の変性ポリオレフィン樹脂。

(3) 前記（メタ）アクリル酸エステル（B）が、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ステアシルから選ばれる少なくとも1種である(1)又は(2)記載の変性ポリオレフィン樹脂。

(4) 前記ポリオレフィン樹脂が、エチレンープロピレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体から選ばれる少なくとも1種である(1)～(3)いずれかに記載の変性ポリオレフィン樹脂。

(5) (1)～(4)いずれかに記載の変性ポリオレフィン樹脂に、エポキシ、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミン、あるいはそれらの官能基が保護基でブロックされた硬化剤から選ばれる硬化剤を配合することを特徴とする、変性ポリオレフィン樹脂組成物。

(6) (1)～(4)いずれかに記載の変性ポリオレフィン樹脂又は(5)記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む接着剤。

(7) (1)～(4)いずれかに記載の変性ポリオレフィン樹脂又は(5)記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含むプライマー。

(8) (1)～(4)いずれかに記載の変性ポリオレフィン樹脂又は(5)記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む塗料。

(9) (1)～(4)いずれかに記載の変性ポリオレフィン樹脂又は(5)記載の変性ポリオレフィン樹脂組成

10

20

30

40

50

物を含むインキ。に関するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、熱可塑性樹脂、特に非極性熱可塑性樹脂を基材とする被着体に対し適している。非極性樹脂とは、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、テルペン樹脂、スチレン樹脂などである。本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、これらの非極性樹脂を基材とする被着体が、プラズマ、コロナ等による付着性改善のための表面処理がなされていない、難付着性のものであっても使用できることを特徴としている。被着材の形状は、フィルム、シートなどの平面形状のもの、球状、円筒状、箱状などを始め、用途に適した形状のものいづれにも適用可能である。

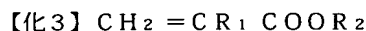
【0016】本発明に用いるポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2以上20以下、好ましくは2以上6以下のオレフィンであって、中でもこれら炭素数の α -オレフィンが好ましく、又、シクロペンテン、シクロヘキセン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の鎖状あるいは環状ポリエン、あるいはスチレン、置換スチレンなどの単独または共重合体も、本発明のポリオレフィン樹脂として用いることができる。重合体中のこれらモノマーの割合は任意に選択できるが、結晶性ポリエチレン、ポリプロピレン等難付着性非極性ポリオレフィン樹脂を被着材とする場合は、本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、エチレン-プロピレン、プロピレン-ブテン、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体が好ましく、特にこれらの樹脂中のプロピレンの割合が50モル%以上98モル%以下であることが好ましい。50モル%よりも少ないと被着材への付着性が劣り、98モル%よりも多いと柔軟性が不足する。

【0017】本発明の変性ポリオレフィン樹脂を製造するに当たり、出発原料となるポリオレフィン樹脂の分子量には、特に制限はない。しかし、変性した後の変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は15,000~150,000となる必要がある。原料ポリオレフィン樹脂の分子量が大きい場合は、熱やラジカルの存在下で減成して、あるいは変性反応と同時に減成して、分子量を適当な範囲に調整することができる。尚、原料ポリオレフィン樹脂は、単独でも、複数を併用することもできる。又、本発明の変性ポリオレフィン樹脂中、原料ポリオレフィン、50重量%以上必要である。

【0018】不飽和ポリカルボン酸あるいはその誘導体(A)とは、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタ

ル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、アコニット酸、フタル酸、トリメリット酸、ノルボルネンジカルボン酸等の不飽和ポリカルボン酸あるいはこれらの誘導体(例えば、酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等)である。これらの中では、無水イタコン酸、無水マレイン酸が、変性ポリオレフィン樹脂の諸被膜物性及び取り扱い性やコストの点で好ましい。変性ポリオレフィン樹脂中の変性成分(A)のグラフト重量は、0.1~20重量%である必要があり、好ましくは1~15重量%、特に好ましくは2~10重量%である。この範囲よりもグラフト重量が少ないと変性ポリオレフィン樹脂の溶剤溶解性や基材への付着力が低下する。また、逆に多すぎると未反応物が多く発生するため好ましくない。尚、これら変性モノマー(A)は単独でも、複数種でも使用することができる。

【0019】(メタ)アクリル酸エステル(B)は、下記一般式で示される化合物から選ばれる少なくとも1種である。



(式中、 $\text{R}_1 = \text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}_2 = \text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ 、 $n = 8 \sim 18$ の整数)

これらのうち、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリルが、変性ポリオレフィン樹脂の諸被膜物性及コストの点で好ましい。上記一般式において、 n が8よりも小さいと溶剤溶解性が悪化し、 n が18よりも大きいと被膜にタックが生じるため好ましくない。また、変性ポリオレフィン樹脂中の変性モノマー(B)のグラフト重量は、0.1~30重量%、好ましくは1~15重量%である。この範囲よりもグラフト重量が少ないと変性ポリオレフィン樹脂の溶剤溶解性や他樹脂との相溶性、基材への付着力が低下する。また、逆に多すぎると反応性の高い変性モノマー(B)が超高分子量体を形成して、やはり溶剤溶解性が悪化したり、ポリオレフィン骨格にグラフトしないホモポリマーやコポリマーの生成量が増加するため好ましくない。尚、これら変性モノマー(B)は、単独でも、複数種でも使用することができる。

【0020】また、本発明では、用途や目的に応じて、本発明の特性を損なわない範囲で、変性モノマー(A)、(B)以外のモノマーを併用することができる。使用可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(B)以外の(メタ)アクリル酸誘導体(シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、イソシアネート含有(メタ)アクリレート等)や、その他スチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、ジシクロペンタジエン等の共重合可能な不飽和モノマーである。これらのモノマーを併用することで、付着性、溶剤溶解性や、変性モノ

マー（Ａ）や（Ｂ）のグラフト率を、さらに向上することができ。尚、これらのモノマーの使用量は、変性モノマー（Ａ）と（Ｂ）のグラフト量の合計を超えないことが望ましい。

【0021】上記の変性モノマー（Ａ）、（Ｂ）あるいはそれ以外の変性モノマーを用いてグラフト反応させ、変性ポリオレフィン樹脂を得る方法は公知の方法で行うことが可能である。例えばポリオレフィン樹脂をトルエン等の溶剤に加熱溶解し、変性モノマーを添加する溶合法や、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用して溶融したポリオレフィン樹脂とともに変性モノマーを添加する溶融法等が挙げられる。変性モノマーの添加方法は、逐次に添加しても一括添加してもかまわない。

【0022】本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、使用する目的に応じて不飽和カルボン酸のグラフト効率向上のための反応助剤、樹脂安定性の調整のための安定剤、反応促進のためのラジカル開始剤等をさらに配合することができる。

【0023】反応助剤としてはスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等が挙げられる。安定剤としてはヒドロキノン、ベンゾキノン、ニトロソフェニルヒドロキシ化合物等が挙げられる。ラジカル開始剤は公知のものから適宜選択できるが、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物を用いることが好ましい。

【0024】得られる変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、15,000~150,000、好ましくは30,000~120,000である。特に好ましくは30,000~100,000である。15,000より小さいと非極性基材への付着力や凝集力が劣り、150,000より大きいと粘度増加により作業性や溶剤への溶解性、他樹脂との相溶性が低下する。

【0025】尚、重量平均分子量の測定法としては、GPC法、光散乱法が知られているが、本発明における分子量は、GPC法で測定した分子量である。変性モノマー（Ａ）のグラフト重量％は、アルカリ滴定法により求めるが、誘導体が酸基を持たないイミド等の場合は、FT-IR法で求める。又、変性モノマー（Ｂ）のグラフト重量％は、FT-IR法で求める。

【0026】また、本発明は、上記の変性ポリオレフィン樹脂に、エポキシ、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミンから選ばれる硬化剤、あるいはそれらの官能基が保護基でブロックされたものから選ばれる硬化剤を配合した変性ポリオレフィン樹脂組成物である。

【0027】エポキシ硬化剤としては、1,2,3,4-ジエポキシブタン、1,2,7,8-ジエポキシブタン、1,2,9,10-ジエポキシブタン、ビス（４-ヒドロキシフェニル）エーテル、1,2,5,6-ジエポキシシクロブタン、3,4-

エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキレート、1,4-ブタンジオールジエーテル、1,6-ヘキサンジオールジエーテル、ポリエチレングリコールジエーテル、ポリプロピレングリコールジエーテル、ヘキサヒドロタル酸ジエーテル、タリ酸ジエーテル、トリグリシリンジアレート、テトラグリシリンジアミンフェニルメタン等が挙げられる。

【0028】ポリイソシアネート硬化剤としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフレンジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、*m*-キシレンジイソシアネート、*p*-キシレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ジイソシアネート等のポリイソシアネート硬化剤、及び前記のポリイソシアネート硬化剤の過剰と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ヘキサンジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンメタノール、トリメチロールエーテル、グリセリン、ペンタエリトリール等の低分子ポリオールとの付加反応又は付加重合反応によって得られる2官能以上のポリイソシアネート硬化剤、ビュレット構造を有するポリイソシアネート硬化剤、アロファネート構造を有するポリイソシアネート硬化剤、エレート構造を有するポリイソシアネート硬化剤、あるいは前記のポリイソシアネート硬化剤のイソシアネート基を保護基でブロックした、一般にブロックイソシアネートと呼ばれる硬化剤が挙げられる。

【0029】ポリオール硬化剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンメタノール、トリメチロールエーテル、グリセリン、ペンタエリトリール等の低分子ポリオール硬化剤や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、水添ポリブタジエンの末端水酸基含有物、あるいは前記低分子ポリオールの過剰とテトラカル酸、イソフタル酸、コウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロタル酸等のジカルボン酸から得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0030】ポリアミン硬化剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、イソホレンジアミン、*N*-アミノエチルピラジン、*m*-キシレンジアミン、ジアミンフェニルメタン、メラミン、メチロール化メラミン等が挙げられる。また、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、コウ酸ジヒドラジド、グルタミン酸ジヒドラジド、アセライン酸ジヒドラジド、ウデカ酸ジヒドラジド、マリン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド等のポリヒドラジド化合物も同様に使用できる。更に前記ポリアミン硬化剤のアミノ基が保護基でブロックされた、一般にブロックアミンと呼ばれる硬化剤も用いられる。

【0031】上記硬化剤の配合量は、本発明の変性ポリオレフィン樹脂中の官能基（カルボキシル基、酸無水基、水酸基等）の量により、適宜選択できるが、変性ポリオレフィン樹脂中の反応にかかわる該官能基数と、硬化剤中の官能基数（例えば、イソシアネート基、水酸基、アミノ基数）の割合が10:1~1:5となるように配合するのが好ましい。特に、5:1~1:2の範

困が、諸被膜物性、特に付着性、耐ガソール性の点で好ましい。硬化剤の配合量が、この範囲より多すぎると付着性が低下し、少なすぎると付着性、耐溶剤性、耐水性等の所望の物性が得られない。又、硬化剤を配合する場合には、目的に応じて錫系化合物等の触媒を併用することもできる。

【0032】本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、接着剤、プライマー、塗料、インキ等いろいろな用途で、それ自身あるいは付着性付与のための成分として使用でき、溶液、粉末、ペースト、シート等、用途に応じた形態で使用できる。また、その際に必要に応じて添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、無機充填剤等を配合できる。溶液として使用する場合は、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン等の脂肪族溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、あるいは前記の溶剤の混合物が使用できるが、環境問題の観点から芳香族溶剤を使用しないことが望ましく、特にシクロヘキサン系脂肪族溶剤とエステル系あるいはケトン系溶剤の混合物を使用することが好ましい。

【0033】本発明の変性ポリオレフィン樹脂を使用する際の熱処理条件としては、170～180℃程度の高温度でフィルムにラミネートしたり、溶液状態でスプレー、刷毛塗り、バーコーティング等で塗布した後、80～100℃程度の温度で乾燥、焼付を行ったり、そのまま室温で乾燥して使用することもできる。

【0034】接着剤、インキとして用いる場合、ポリエチレン、ポリプロピレン等の非極性基材だけでなく、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の極性基材を併用することも多い。本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、このような極性基材への付着性も有することから、同用途にも適する。

【0035】プライマー、塗料として用いる場合も、本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、上塗り塗料やクリアーとの付着性に優れるため、極性基材でも非極性基材に対しても適する。

【0036】塗料、インキとして用いる場合は、必要に応じてウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、硝化綿等のポリオレフィン樹脂とは異なる種類他樹脂をブレンドしてもよい。

【0037】これらの用途において、本発明の変性ポリオレフィン樹脂を上記の添加剤や異なる種類他樹脂とブレンドする場合には、非極性もしくは極性基材への付着性を維持するために、本発明の変性ポリオレフィン樹脂を全樹脂量に対して、少なくとも固形分で5重量%以

上、特に30重量%以上配合する必要がある。

【0038】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、分子量は、テトラヒドロフランを展開溶媒とし、40℃、1ml/minの条件で、検出器としてRIを用いて測定した。

【0039】（実施例1）攪拌機、冷却管、及び滴下ロータを取りつけた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分97.5モル%、エチレン成分2.5モル%、重量平均分子量250,000）100gをトルエン400g中に加熱溶解させた後、系の温度を110℃に保持して攪拌しながらジクミルパーオキサイド1gを滴下し、その後1時間減成処理した。次に、無水アコニット酸2g、アクリル酸オクチル4g、過酸化ベンゾイル0.5gをそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温に冷却した後、反応物を大量のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量が68,000、無水アコニット酸のグラフト重量が1.2重量%、アクリル酸オクチルが2.8重量%の変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0040】（実施例2）L/D=34、 $\phi=40$ mmの二軸押出機（株）テクノベル製）に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水マレイン酸8重量部、メタクリル酸ラウリル8重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン1.5重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は180℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は49,000、無水マレイン酸のグラフト重量は5.2重量%、メタクリル酸ラウリルのグラフト重量は6.2重量%であった。

【0041】（実施例3）L/D=34、 $\phi=40$ mmの二軸押出機に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水イタコン酸12重量部、アクリル酸トリデシル6重量部、ラウロイルパーオキサイド2重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は190℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は47,000、無水イタコン酸のグラフト重量は7.5重量%、アクリル酸トリデシルのグラフト重量は4.6重量%であった。

【0042】（実施例4）攪拌機、冷却管、及び滴下ロータを取りつけた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エ

チレン共重合体（プロピレン成分97.5モル%、エチレン成分2.5モル%、重量平均分子量250,000）100gをトルエン400g中に加熱溶解させた後、系の温度を110℃に保持して攪拌しながらジクミルパーオキサイド1gを滴下し、その後1時間減成処理した。次に無水シトラコン酸15g、メタクリル酸ステアリル20g、過酸化ベンゾイル0.5gをそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温に冷却した後、反応物を大量のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量が76,000、無水シトラコン酸のグラフト重量が9.4重量%、メタクリル酸ステアリルのグラフト重量が13.8重量%の変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0043】（実施例5） $L/D=34$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水イタコン酸4重量部、メタクリル酸オクチル2重量部、メタクリル酸ステアリル2重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.5重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は160℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は45,000、無水イタコン酸のグラフト重量は2.6重量%、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステアリルのグラフト重量の合計は3.0重量%であった。

【0044】（比較例1）攪拌機、冷却管、及び滴下ロータを取りつけた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分97.5モル%、エチレン成分2.5モル%、重量平均分子量250,000）100gをトルエン400g中に加熱溶解させた後、系の温度を110℃に保持して攪拌しながらジクミルパーオキサイド1gを滴下し、その後1時間減成処理した。次に無水アコニット酸2g、過酸化ベンゾイル0.5gをそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温に冷却させた後、反応物を大量のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量が49,000、無水アコニット酸のグラフト重量が1.1重量%の変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0045】（比較例2） $L/D=34$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水イタコン酸50重量部、アクリル酸トリデシル6重量部、ラウロイルパーオキサイド2重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は170℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリオレフィン樹脂の重量平均

分子量は18,000、無水イタコン酸のグラフト重量は22.6重量%、アクリル酸トリデシルのグラフト重量は3.1重量%であった。

【0046】（比較例3） $L/D=34$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水イタコン酸12重量部、アクリル酸トリデシル200重量部、ラウロイルパーオキサイド2重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は170℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。溶剤不溶部が多く、使用不能であった。

【0047】（比較例4） $L/D=34$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水マレイン酸8重量部、メタクリル酸メチル8重量部、パーブチルI（日本油脂製）1.5重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は150℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は47,000、無水マレイン酸のグラフト重量は4.7重量%、メタクリル酸メチルのグラフト重量は6.4重量%であった。

【0048】（比較例5） $L/D=34$ 、 $\phi=40\text{mm}$ の二軸押出機に、プロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000）100重量部、無水マレイン酸8重量部、アクリル酸2-エチルステアリル8重量部、ジクミルパーオキサイド1.5重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は180℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は47,000、無水マレイン酸のグラフト重量は4.5重量%、アクリル酸2-エチルステアリルのグラフト重量は6.5重量%であった。

【0049】〔試験1（溶剤溶解性）〕実施例1～5、比較例1～5で得られた変性ポリオレフィン樹脂について、70～80℃にて、10重量%トルエン溶液、20重量%エチルシクロヘキサノール溶液、20重量%*n*-ヘキサン溶液を調製し、室温に冷却した後1週間静置して溶剤溶解性を評価した。結果を表1に示した。

【0050】

【表1】表1 試験結果

試料	溶剤溶解性		
	トルエン	エチルクロヘキサン	n-ヘキサン
実施例1	○	○	○
2	○	○	○
3	○	○	○
4	○	○	○
5	○	○	○
比較例1	△~×	×	×
2	△~×	△~×	△~×
3	×	×	×
4	△~×	△~×	△~×
5	○~△	△	△

注) 溶剤溶解性 ○:良好 △:濁り有り ×:不溶

【0051】〔試験2（接着性試験）〕実施例1~5、比較例1~5で得られた変性ポリオレフィン樹脂について、それぞれ10重量%トルエン溶液と20重量%エチルシクロヘキサン/メチルエチルケトン（=8/2）溶

【0052】・タック試験

表面処理されていない高密度ポリエチレンフィルム、及びポリプロピレンフィルムに#20のマイヤーバーを用いて、試料を塗布し、室温で15時間乾燥した。被膜面が重なるように試験片を折り曲げ、指で軽く押さえた後

で引き剥がし、その剥がれやすさからタックを評価した。

【0053】・フィルム室温付着性試験

タック試験と同様に、室温で15時間乾燥して得られた塗装フィルムに対し、被膜表面の上にセロハン粘着テープを密着させた後、180度方向に引き剥がし、残存する被膜表面の様子を観察した。

【0054】・付着性試験

試料を、超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚が10μm以上15μm以下となるようスプレー塗装し、80℃で30分間乾燥させた。試験片を室温で3日間静置した後、塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、1mm間隔で100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180度方向に5回引き剥がし、残存する基盤目の数(X)を数え、作製した基盤目100個の残存個数(X/100)として表示した。

【0055】・ヒートシール強度試験

コロナ表面処理されたポリプロピレンフィルムに、#20のマイヤーバーを用いて試料を塗布し、室温で15時間乾燥した。塗布面同士を重ね合わせ、No.276ヒートシールテスター（安田精機製作所）を用いて1.5kg/cm²、90℃、10秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を1cm幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて5kg重、100mm/minの条件で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3回試験を行って、その平均値を結果とした。

【0056】

【表2】表2 試験結果（トルエン溶液）

試料	付着性 X/100	ヒートシール 強度 (g/cm)	タック	フィルム室温付着性 左: 高密度ポリエチレン 右: ポリプロピレン
実施例1	100/100	1000	無	△、△
2	100/100	1100	無	○、○
3	100/100	1030	無	○、○
4	100/100	1200	無	△、△
5	100/100	1100	無	△、○
比較例1	85/100	500	強い	×、△
2	90/100	520	強い	×、×
4	75/100	550	弱い	×、△
5	90/100	820	強い	×、△

フィルム室温付着性試験 ○:良好 △:一部剥離

×:剥離又は凝集破壊

実施例1~5のヒートシール強度測定後のサンプルは、剥離面が基材からではなく、接着層間からのものであっ

た。

【0057】

【表3】表3 試験結果（エチルシクロヘキサン/メチルエチルケトン溶液）

試料	付着性 X/100	ヒートシール 強度 (g/cm)	タック	フィルム室温付着性 左：高密度ポリエチレン 右：ポリプロピレン
実施例 1	100/100	1100	無	△、△
2	100/100	1250	無	○、○
3	100/100	1100	無	○、○
4	100/100	1200	無	△、△
5	100/100	1050	無	△、○
比較例 1	90/100	600	強い	×、△
2	90/100	450	強い	×、×
4	70/100	550	弱い	×、△
5	85/100	800	強い	×、△

フィルム室温付着性試験 ○：良好 △：一部剥離
×：剥離又は凝集破壊

実施例 1～5 のヒートシール強度測定後のサンプルは、
剥離面が基材からではなく、接着層間からのものであっ
た。

較例 1～5 で得られた変性ポリオレフィン樹脂につい
て、それぞれ 40 重量%トルエン溶液と 40 重量%エチ
ルシクロヘキサン/メチルエチルケトン (= 8/2) 溶
液の 2 種類の試料を調整し、バインダー樹脂として以下
の配合で塗料を調整した。

【0058】〔試験 3 (塗料試験)〕実施例 1～5、比

バインダー樹脂 (各試料)	: 100 重量部
アルキド樹脂 (フタルキッド V904 日立化成工業)	: 15 "
TiO ₂	: 5 "
カーボンブラック	: 1 "
弁柄	: 2 "
タルク	: 15 "
シリカ艶消し剤	: 5 "

上記組成物をサンドミルで約 1 時間混練した後、フォード
カップ #4 で 12～13 秒/20℃の粘度になるよう
トルエン試料はトルエンで、エチルシクロヘキサン/メ
チルエチルケトン試料はエチルシクロヘキサン/メチル
エチルケトン (= 8/2) で希釈して調整した。各塗料
を、超高剛性プロピレン板に乾燥被膜厚が 30 μm 以上
35 μm 以下となるようにスプレー塗布し、室温で 30
分間乾燥した後、80℃で 30 分間焼付を行った。試験
片を 48 時間室温で静置後、以下の試験を行った。結果
を表 4、表 5 に示す。

【0059】・付着性試験

試験 2 と同様の基盤目試験を行った。

【0060】・耐温水性試験

試験片を 40℃の温水に 240 時間浸漬し、塗膜の状態
を目視にて観察し、さらに基盤目試験による付着性試験
を行った。

【0061】・耐ガソリン性試験

各塗膜表面に、素地に達するスクラッチ (×印) をカッ
ターナイフで入れ、ガソリンに浸漬し塗膜の状態を目視
にて観察した。

【0062】

【表 4】表 4 試験結果 (トルエン溶液)

17

試料	付着性 X/100	耐温水性	耐カサリ性
実施例 1	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
2	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
3	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
4	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
5	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
比較例 1	85/100	異常なし 85/100	2時間浸漬後 異常なし
2	90/100	ブリスト-発生 90/100	2時間浸漬後 異常なし
4	80/100	異常なし 75/100	2時間浸漬後 ブリスト-発生
5	90/100	異常なし 90/100	2時間浸漬後 異常なし

比較例 3 は溶剤不溶のため、評価不能であった。

【0063】

【表5】表5 試験結果（エチルシクロヘキサン／メチルエチルケトン溶液）

18

試料	付着性 X/100	耐温水性	耐カサリ性
実施例 1	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
2	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
3	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
4	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
5	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
比較例 1	80/100	異常なし 70/100	2時間浸漬後 異常なし
2	80/100	ブリスト-発生 75/100	2時間浸漬後 異常なし
4	70/100	異常なし 65/100	2時間浸漬後 ブリスト-発生
5	85/100	異常なし 75/100	2時間浸漬後 異常なし

比較例 3 は溶剤不溶のため、評価不能であった。

【0064】【試験4（プライマー試験）】実施例1～5、比較例1～5で得られた変性ポリオレフィン樹脂について、それぞれ10重量%トルエン溶液と20重量%エチルシクロヘキサン／メチルエチルケトン（＝8／2）溶液の2種類の試料を調整した。この試料を、超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚が10以上15μm以下となるようにスプレー塗布し、80℃で30分間乾燥を行った。次に、2液型上塗り白塗料を、乾燥被膜厚が45以上50μm以下となるようスプレー塗布し、15分室温に静置した後、90℃で30分間焼付を行った。試験片を室温で3日間静置した後、試験3と同様の試験を行った。結果を表6、表7に示す。

【0065】

【表6】表6 試験結果（トルエン溶液）

40

50

19

試料	付着性 X/100	耐温水性	耐カッソ性
実施例 1	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
2	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
3	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
4	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
5	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
比較例 1	80/100	異常なし 80/100	2時間浸漬後 異常なし
2	80/100	ブリスア-発生 10/100	2時間浸漬後 異常なし
4	80/100	異常なし 85/100	2時間浸漬後 ブリスア-発生
5	85/100	異常なし 85/100	2時間浸漬後 異常なし

比較例 3 は溶剤不溶のため、評価不能であった。

【0066】

【表7】表7 試験結果（エチルシクロヘキサン／メチルエチルケトン溶液）

バインダー樹脂（各試料）

インキ用ウレタン樹脂

TiO₂

酢酸エチル

イソプロピルアルコール

上記組成をペイントシェーカーで練肉し、白色印刷インキを調整した。得られた印刷インキを、#12マイヤーバーで、延伸ポリプロピレン（OPP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン（NY）、の各フィルムに塗布した。塗布面にセロハンテープを張り付け、これを急速に剥がした時の塗布面の状態を、目視にて観察した。また、練肉後の溶液の状態と乾燥被膜の状態から相溶性を評価した。結果を表8に示す。

【0068】

【表8】表8 試験結果

20

試料	付着性 X/100	耐温水性	耐カッソ性
実施例 1	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
2	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
3	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
4	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
5	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし
比較例 1	80/100	異常なし 80/100	2時間浸漬後 異常なし
2	80/100	ブリスア-発生 10/100	2時間浸漬後 異常なし
4	80/100	異常なし 85/100	2時間浸漬後 ブリスア-発生
5	85/100	異常なし 85/100	2時間浸漬後 異常なし

比較例 3 は溶剤不溶のため、評価不能であった。

【0067】【試験5（インキ試験）】実施例1～5、比較例1～5で得られた変性ポリオレフィン樹脂について、それぞれ40重量%エチルシクロヘキサン／酢酸ブチル（70／30、重量比）溶液の試料を調整し、バインダー樹脂として以下の配合でインキを調整した。

：100重量部

：50 "

：100 "

：100 "

：50 "

試料	相溶性	接着性			
		OPP	HDPE	PET	NY
実施例 1	○	○	△	○	○
2	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○
4	○	○	△	○	○
5	○	○	△	○	○
比較例 1	×	○	×	○	○
2	△	△	×	○	○
4	×	○	×	○	○
5	△	○	×	○	○

50 相溶性 ○：良好 △：濁り有り ×：二層分離

接着性 ○：剥離しない △：一部剥離 ×：ほとんど剥離

比較例3は溶剤不溶のため、評価不能であった。

【0069】【試験6】実施例2で得られた変性ポリオレフィン樹脂の10重量%トルエン溶液100g中に、表中に示す硬化剤を所定量配合し、均一に溶解した。各試料について、試験2と同様のヒートシール強度試験、

試験4と同様のプライマー試験を実施した。更に、耐ガソリン性試験で使用したガソリンに替えて、ガソホル（ガソリン/エタノール=9/1）を用いて耐ガソホル試験を行った。結果を表9に示す。

【0070】

【表9】表9 試験結果

硬化剤種類 (配合量g)	ヒートシール強度 (g/cm)	プライマー試験			
		付着性	耐水性	耐ガソリン性	耐ガソホル性
1,6-ヘキサジオール* ¹ グリシジ* ² エチル (0.6)	材破	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間後 異常なし
イソロンジイシジネート* ¹ (0.6)	材破	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間後 異常なし
ポリリチルHA* ² (8.0)	材破	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間後 異常なし
m-キシレンジ* ² アジ (0.4)	材破	100/100	異常なし 100/100	2時間浸漬後 異常なし	2時間後 異常なし

注) *¹ : 1%ジブチル錫ジラレート含有

*² : 三菱化学製、1%ジブチル錫ジラレート含有

【0071】

【発明の効果】本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、従来のものに比べ、下記の効果を有する。

(1) タックが無く、付着性に優れている。

(2) 芳香族系溶剤のみならず非芳香族系溶剤においても溶解性が優れている。

(3) 異なる種類の他樹脂との相溶性に優れる。

20 (4) 特に、ヒートシール強度測定後のサンプルは剥離面が基材からではなく、接着層間からのものであることから、非極性基材に対して強い付着力がある。

(5) 硬化剤を配合した場合、耐溶剤性（耐ガソホル性）が向上する。さらに、ヒートシール強度においては、基材フィルムが材破するほどの強度がある。

以上の点から、本発明の変性ポリオレフィン樹脂は、特に、接着剤、プライマー、塗料、インキに有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

C 08 L 51/06

C 09 D 11/00

123/26

151/06

C 09 J 123/26

151/06

F I

C 08 L 51/06

C 09 D 11/00

123/26

151/06

C 09 J 123/26

151/06

ターコード (参考)

4 J 039

4 J 040

(72)発明者 藤高 央全

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成品開発研究所内

(72)発明者 松井 忠視

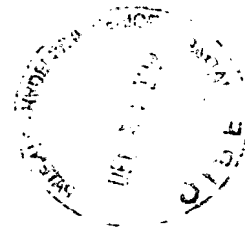
山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成品開発研究所内

(72)発明者 吉岡 英敏

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成品開発研究所内

(72)発明者 関口 俊司

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社化成品開発研究所内



F ターム(参考) 4J002 AC112 BN031 BN061 CF032
CF042 CF052 CF062 CH022
EC046 EC056 EN036 EN046
EN076 EQ026 EU136 EU186
FD142 FD146 GH01 GJ01
GT00 HA05
4J026 AA12 AA13 AA14 AA17 AA64
AA72 AC01 AC23 AC33 BA05
BA06 BA07 BA27 BA34 BA35
BA44 BB03 BB04 BB08 DB02
DB05 DB15 GA01 GA07
4J034 BA03 DA05 DB03 DB07 DQ28
HA02 HA07 HA08 HB07 HB08
HB09 HB12 HC03 HC12 HC13
HC17 HC22 HC35 HC46 HC52
HC61 HC64 HC65 HC67 HC71
HC73 HD00 RA07 RA08
4J036 AA01 FB02 FB03 FB04 JA01
JA06 JA15
4J038 CB141 CP041 DG272 GA03
GA06 GA07 JA20 JA21 JA69
JB04 JB05 JB06 JB18 JB19
KA03 MA14 NA10 PA19 PB04
PC08
4J039 AD01 AD09 AE02 AE04 AE05
AE08 AE09 AE11 BC09 BC27
BC31 BC32 BC43 BC45 BE25
EA03 GA03
4J040 DF042 DF052 DL041 DL071
EF282 GA07 HB10 HB11
HB44 HC04 HC05 HC06 HC16
JB02 KA16 LA06 MA11 NA06